



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 27 195 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/94
F 02 D 41/30
F 01 N 9/00

②1 Aktenzeichen: 198 27 195.6
②2 Anmeldetag: 18. 6. 98
④3 Offenlegungstag: 23. 12. 99

DE 198 27 195 A 1

⑦1 Anmelder:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

⑦2 Erfinder:
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

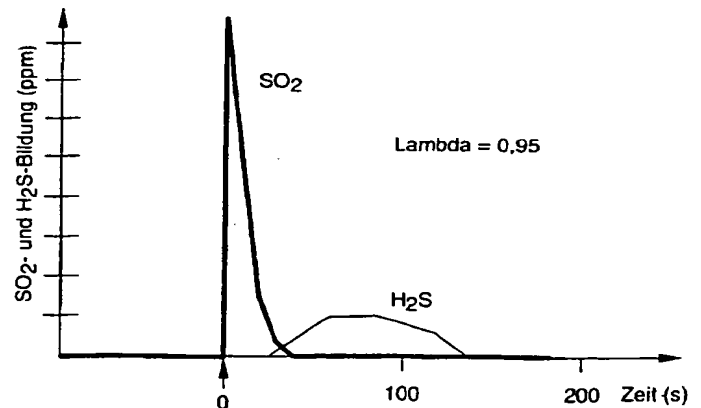
⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	197 44 579 A1
DE	197 31 624 A1
DE	44 31 558 A1
US	57 58 493

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur De-Sulfatierung eines NO_x-Speicherkatalysators

⑤7 Es wird ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO_x-Speichers oder NO_x-Speicherkatalysators beschrieben, bei dem die Brennkraftmaschine nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur in mehreren Fett-Mager-Zyklen betrieben wird. Im fetten Bereich dieser Zyklen erfolgt eine Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,985, wobei Werte im Bereich von etwa 0,95 bevorzugt werden, da hierdurch die Emission des eingelagerten Schwefels in Form von Schwefeldioxid merklich beschleunigt wird, während die aufgrund der auftretenden Geruchsbelästigung unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung erst zeitlich verzögert eingesetzt und insgesamt deutlich langsamer abläuft. Die Dauer der Absenkung wird hierbei so kurz gewählt, daß keine spürbare Emission von Schwefelwasserstoff mehr feststellbar ist, während durch die zyklische Betriebsweise eine im wesentlichen vollständige De-Sulfatierung des NO_x-Speicherkatalysators gewährleistet ist. Die Fett- und Magerzeiten der Zyklen betragen vorzugsweise 2-10 s bzw. 2-6 s, so daß sich merklich kürzere Regenerationszeiten als bei herkömmlichen Verfahren mit höheren Lambda-Werten ergeben, was letztlich wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist.



DE 198 27 195 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO_x -Speichers oder NO_x -Speicherkatalysators gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

NO_x -Speicherkatalysatoren dienen zur Speicherung von NO_x bei magerbetriebenen Brennkraftmaschinen. Bei Verwendung von schwefelhaltigen Kraftstoffen der heute üblichen Art werden an den katalytisch wirksamen Oberflächen jedoch stets auch stabile Sulfate gebildet, die zu einer schleichenden Vergiftung des Katalysators führen und dessen NO_x -Einlagerungsfähigkeit allmählich verringern. Im Unterschied zu einer Bleivergiftung bei 3-Wege-Katalysatoren ist eine solche Sulfatvergiftung eines NO_x -Speicherkatalysators jedoch vollständig oder zumindest überwiegend reversibel, sofern hinreichend hohe Katalysatortemperaturen von mehr als etwa 550°C und ein hinreichend hohes Schadstoffangebot bei geringem Restsauerstoffgehalt vorliegen.

Bei NO_x -Speicherkatalysatoren wird daher in der Praxis durch Einstellung einer geeigneten Temperatur und Absenkung des Sauerstoffgehaltes, d. h. Verringerung des Lambda-Wertes, in periodischen Abständen eine Entschwefelung oder De-Sulfatierung durchgeführt. Der Lambda-Wert liegt hierbei üblicherweise unter 1,05 und vorzugsweise sogar unter 1, d. h. im fetten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine, da eine De-Sulfatierung bei höheren Lambda-Werten mit einer zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen würde, was mit unerwünscht hohen De-Sulfatierungszeiten verbunden wäre.

Bei einer De-Sulfatierung von NO_x -Speicherkatalysatoren wird der eingelagerte Schwefel im wesentlichen in Form von SO_2 und H_2S freigesetzt, wobei in geringen Mengen auch noch weitere schwefelhaltige Moleküle gebildet werden. Mit fetterem Abgas, d. h. mit Absinken des Lambda-Wertes, wird zu nehmend weniger SO_2 und mehr H_2S erzeugt, dessen Bildung wegen der auftretenden Geruchsbelästigung jedoch unerwünscht ist. Zur Vermeidung einer solchen Geruchsbelästigung erfolgt die De-Sulfatierung von NO_x -Speicherkatalysatoren im Stand der Technik bei Lambda-Werten von mehr als etwa 0,98, da das H_2S dann nur noch in vernachlässigbar geringen Mengen gebildet wird. Dieser Vorteil ist allerdings mit nach wie vor noch recht langen De-Sulfatierungszeiten und damit wiederum mit einem entsprechend hohen Verbrauch verbunden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher in der Schaffung eines Verfahrens, das bei Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung die De-Sulfatierung eines NO_x -Speicherkatalysators in möglichst kurzer Zeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch gelöst, daß die Brennkraftmaschine bei der De-Sulfatierung in Form mehrerer Fett-Mager-Zyklen mit einer zyklischen Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,98 betrieben wird. Um eine Geruchsbelästigung durch Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wird die Absenkungsdauer hierbei so kurz gewählt, daß möglichst keine spürbare Emission von Schwefelwasserstoff feststellbar ist.

Diese erfindungsgemäße Lehre beruht auf der Erkenntnis, daß der im Katalysator eingelagerte Schwefel bei einer Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als etwa 0,98 zunächst beschleunigt in Form eines charakteristischen SO_2 -Emissionspeaks freigesetzt wird, während die Schwefelwasserstoffbildung erst mit einer gewissen Zeitverzögerung einsetzt, insgesamt deutlich langsamer abläuft und sich über einen längeren Zeitraum erstreckt als die SO_2 -Bildung.

Bei der De-Sulfatierung eines vergifteten NO_x -Speicher-

katalysators wird daher nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur zunächst ein Großteil des eingelagerten Schwefels durch Einstellung eines Lambda-Wertes von weniger als 0,98 freigesetzt, wobei die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung durch rechtzeitige Rückkehr in den mageren Betriebsbereich gezielt verhindert wird. Nach Beendigung eines solchen Fett-Mager-Zyklus erfolgen dann ein oder mehrere weitere Zyklen, um auch den restlichen Schwefel freizusetzen und um den Katalysator bis zu dem gewünschten Entschwefelungsgrad zu regenerieren.

Durch dieses erfindungsgemäße Verfahren läßt sich nicht nur die Bildung unerwünschter Nebenprodukte und hierbei insbesondere die Schwefelwasserstoffbildung wirksam unterdrücken, sondern es ergeben sich trotz Verwendung mehrerer Regenerationszyklen auch wesentlich kürzere Regenerationszeiten als nach dem Stand der Technik, da die einzelnen Zyklen auf Grund der starken Beschleunigung der SO_2 -Bildung mit abnehmendem Lambda-Wert entsprechend kurz ausfallen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erweisen sich Lambda-Werte zwischen 0,88 und 0,985 als besonders vorteilhaft. Hierbei ist insbesondere der Bereich zwischen 0,93 und 0,96 zu bevorzugen, wobei sich wiederum Werte zwischen 0,945 und 0,955 als besonders geeignet erweisen.

Die Absenkungsdauer beträgt hierbei vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 s, wobei sich der Bereich zwischen 1 und 20 s und hierbei insbesondere wiederum der Bereich zwischen 2 und 10 s als besonders vorteilhaft erweist.

Die zu diesen Absenkungsdauern oder Fettzeiten gehörenden Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen liegen vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 s, wobei sich der Bereich zwischen 2 und 6 s als besonders geeignet erweist.

Die Auswahl der optimalen Verfahrensparameter, wie z. B. die Fett- und Magerzeiten, die Anzahl an Fett-Mager-Zyklen und der hierbei jeweils verwendete Lambda-Wert, richtet sich im wesentlichen nach den jeweils verwendeten Edelmetall- und Speichersubstanzen, der O_2 -Speicherfähigkeit der Washcoats, dem Katalysatorvolumen, der Raumschwindigkeit, der Abgaszusammensetzung im Fetten und Mageren, der gespeicherten Schwefelmasse, der örtlichen Verteilung des gespeicherten Schwefels und der Temperatur des Speicherkatalysators. Im Hinblick auf eine Optimierung des Verfahrens kann es sich hierbei als vorteilhaft erweisen, wenn die Fett- und Magerzeiten und/oder der Lambda-Wert in den einzelnen Fett-Mager-Zyklen unterschiedlich gewählt wird.

Weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich nicht nur aus den zugehörigen Ansprüchen - für sich und/oder in Kombination - sondern auch aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels in Verbindung mit den zugehörigen Zeichnungen. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 die SO_2 - und H_2S -Bildung bei der De-Sulfatierung eines NO_x -Speicherkatalysators als Funktion der Zeit für $\lambda = 0,98$ und

Fig. 2 eine zu Fig. 1 entsprechende Darstellung für $\lambda = 0,95$.

Die De-Sulfatierung eines NO_x -Speicherkatalysators ist durch das Auftreten eines ausgeprägten charakteristischen SO_2 -Emissionspeaks gekennzeichnet. Zu Beginn der De-Sulfatierung, d. h. zum Zeitpunkt $t = 0$, ist zunächst ein sehr starker nahezu sprunghafter Anstieg der SO_2 -Bildung zu beobachten. Bereits nach kurzer Zeit wird ein scharf ausgeprägtes Maximum erreicht, nach dessen Durchlaufen die SO_2 -Bildung zunächst rasch wieder abnimmt, um sich dann allmählich dem Wert 0 zu nähern, der bei dem in Fig. 1 dargestellten Fall einer De-Sulfatierung bei $\lambda = 0,98$ nach etwa

110 s erreicht wird. Wie zu erkennen ist, wird praktisch der gesamte im Katalysator gespeicherte Schwefel in Form von Schwefeldioxid emittiert. Eine Schwefelwasserstoffbildung ist praktisch nicht feststellbar, so daß bei einer Regeneration des NO_x -Speicherkatalysators keine entsprechende Geruchsbelästigung zu befürchten ist.

Bei einer solchen Regeneration wird daher der Lambda-Wert nach Einstellung einer bestimmten De-Sulfatierungstemperatur von mehr als 550°C aus dem mageren Betriebsbereich der Brennkraftmaschine einfach auf den angegebenen Wert von 0,98 abgesenkt und dann so lange bei diesem Wert belassen, bis das gewünschte Ausmaß an De-Sulfatierung, d. h. üblicherweise eine nahezu vollständige Entschwefelung, erreicht ist. Bei dieser aus dem Stand der Technik bekannten Vorgehensweise ist je nach gewünschtem De-Sulfatierungsgrad in der Praxis jedoch ein recht langer Zeitaufwand von ≥ 100 s erforderlich. Nach erfolgter Regeneration des NO_x -Speicherkatalysators werden einfach durch Erhöhung des Lambda-Wertes wieder die ursprünglichen Betriebsbedingungen im mageren Betriebsbereich der Brennkraftmaschine eingestellt bis der Katalysator durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel erneut vergiftet und zur Aufrechterhaltung einer ordnungsgemäßen Funktionsweise eine erneute Regeneration erforderlich ist.

Diese herkömmliche De-Sulfatierung eines durch Schwefel vergifteten NO_x -Speicherkatalysators läßt sich, wie nachfolgend beschrieben wird, durch das erfindungsgemäße Verfahren bei gleichzeitiger Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung merklich beschleunigen, was letztendlich wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist.

Wie in Fig. 2 zu erkennen ist, führt eine weitere Absenkung des Lambda-Wertes auf beispielsweise 0,95 nämlich zu einer merklichen Beschleunigung der SO_2 -Bildung, die sich in Form eines scharfen SO_2 -Emissionspeaks bemerkbar macht, der im Vergleich zu dem in Fig. 1 dargestellten Emissionspeak für $\lambda = 0,98$ durch einen steileren Anstieg, ein höheres Maximum und einen wesentlich rascheren Abfall gekennzeichnet ist. Die SO_2 -Bildung ist hierbei noch etwa 30 s praktisch bereits abgeschlossen, während hierfür bei $\lambda = 0,98$ etwa 110 s erforderlich sind. Andererseits jedoch setzt kurz vor Beendigung der SO_2 -Bildung, im Unterschied zu Fig. 1, eine spürbare Schwefelwasserstoffbildung ein, die jedoch insgesamt deutlich langsamer abläuft als die SO_2 -Bildung und sich auch nach deren Beendigung noch über einen längeren Zeitraum erstreckt.

Der im Katalysator eingelagerte Schwefel wird bei einem Lambda-Wert von 0,95 somit nicht nur, wie bei $\lambda = 0,98$, in Form von Schwefeldioxid emittiert sondern in einem beachtlichen Anteil auch in Form von Schwefelwasserstoff, der bei einer Regeneration des vergifteten Katalysators nach dem oben erwähnten herkömmlichen De-Sulfatierungsverfahren mit einem Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich bis zum Erreichen eines gewünschten Entschwefelungsgrades zu einer inakzeptablen Geruchsbelästigung führen würde.

Zur Vermeidung einer solchen Geruchsbelästigung wird daher der Lambda-Wert nach Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur erfindungsgemäß nur für etwa 1–20 s, vorzugsweise jedoch für 2–10 s, auf 0,95 abgesenkt, da dann die SO_2 -Emission zwar bereits weitgehend abgeschlossen, die Schwefelwasserstoffbildung hingegen noch nicht begonnen hat. Anschließend wird die Brennkraftmaschine zur Unterdrückung der Schwefelwasserstoffemission für etwa 0,5–10 s, vorzugsweise jedoch für 2–6 s, wieder im mageren Bereich betrieben, bevor der Lambda-Wert wiederum für 2–10 s auf 0,95 abgesenkt wird, um auch den nach dem ersten Absenken des Lambda-Wertes im Ka-

talysator noch verbleibenden restlichen Schwefel in Form von Schwefeldioxid freizusetzen und den Katalysator damit nahezu vollständig zu regenerieren. Nach erfolgter De-Sulfatierung oder Regeneration des Katalysators wird der Lambda-Wert schließlich wieder auf seinen Ausgangswert erhöht und die Brennkraftmaschine bis zur nächsten Entschwefelung wieder im mageren Bereich betrieben.

Aufgrund der starken Beschleunigung der SO_2 -Bildung mit absinkendem Lambda-Wert ermöglicht das erfindungsgemäße De-Sulfatierungsverfahren trotz Verwendung zumindest zweier Fett-Mager-Zyklen im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren bei gleichzeitiger wirkungsvoller Unterdrückung der unerwünschten Nebenproduktbildung im Endeffekt wesentlich kürzere De-Sulfatierungszeiten bis zum Erreichen eines gewünschten Entschwefelungsgrades, was andererseits wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist. Im Praxisbetrieb, bei Schwefeldurchsätzen von 2 bis 50 g Schwefel zwischen zwei Entschwefelungen, wird eine Anzahl von 5 bis 50 üblicherweise von 10 bis 20 Fett-Mager-Zyklen, zur Entschwefelung erforderlich sein. Ziel ist den Anteil der H_2S -Emission an der gesamten Schwefelemission von ca. 70% bei $\lambda = 0,95_{\text{const}}$ bzw. 50% bei $\lambda = 0,98_{\text{const}}$ auf $< 10\%$ und idealerweise auf $< 2\%$ abzusenken.

Der zur De-Sulfatierung eines vorgegebenen vergifteten NO_x -Speicherkatalysators verwendete Lambda-Wert, die Dauer der jeweiligen Fett- und Magerzeiten und die zur Erreichung eines gewünschten Entschwefelungsgrades erforderliche Anzahl an Fett-Mager-Zyklen richtet sich hierbei, wie bereits erwähnt wurde, nach den verwendeten Edelmetall- und Speichersubstanzen, der O_2 -Speicherkapazität des Washcoats, dem Katalysatorvolumen, der Raumgeschwindigkeit, der Abgaszusammensetzung im Fetten und Mageren, der gespeicherten Schwefelmasse, der örtlichen Verteilung des gespeicherten Schwefels und der Speicherkattemperatur. Zum Erreichen eines optimalen Regenerationsverhaltens können die Fett- und Magerzeiten der einzelnen Zyklen hierbei je nach Bedarf auch unterschiedlich lang gewählt werden, wobei zusätzlich in den einzelnen Zyklen auch unterschiedliche Lambda-Werte eingestellt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO_x -Speicherkatalysators durch Einstellung einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur, intermittierendes Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich und Rückkehr zu normalen Betriebsbedingungen nach erfolgter De-Sulfatierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß das intermittierende Betreiben der Brennkraftmaschine im fetten Bereich in Form mehrerer Fett-Mager-Zyklen mit einer zyklischen Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,985 erfolgt, wobei die Absenkungsdauer jeweils so kurz gewählt wird, daß die Emission von Schwefelwasserstoff gering ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,88 und 0,985 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,93 und 0,97 eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Lambda-Wert zwischen 0,945 und 0,955 eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungs-

dauer 0,5-30 s beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsdauer 1-20 s beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsdauer 2-10 s beträgt. 5

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen 0,5-10 s betragen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Magerzeiten der Fett-Mager-Zyklen 2-6 s 10 betragen.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fett- und Magerzeiten und/oder der Lambda-Wert in den einzelnen Fett-Mager-Zyklen unterschiedlich gewählt werden. 15

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

